

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-067685

(43)Date of publication of application : 12.03.1996

(51)Int.Cl. C07F 9/09
 C08G 79/04
 C08K 5/521
 C08K 9/04
 // C09K 21/12

(21)Application number : 07-153315

(71)Applicant : DAIHACHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.06.1995

(72)Inventor : KAWADA SHIGERU
 NOGUCHI KAZUO
 AKO KENJI
 NAKAMURA SHIN

(30)Priority

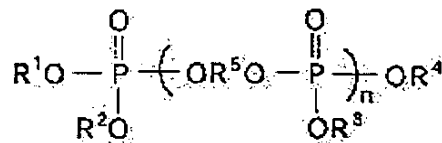
Priority number : 06142023 Priority date : 23.06.1994 Priority country : JP

(54) METHOD FOR PURIFYING PHOSPHORIC ESTERS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a purified phosphoric ester useful as a plasticizer or a flame-retardant, having a low acid value, heat resistance and storage stability, by treating a crude phosphoric ester with an epoxy compound, heat-treating the resulting substance in the presence of water, washing the heat-treated substance with water and removing remaining water.

CONSTITUTION: A crude phosphoric ester of the formula (R1 to R4 are each a 8-18C alkyl when (n) is 0 and a 6-15C aryl when (n) is 0-30); R5 is an arylene group containing two hydroxyl groups; (n) is an integer of 0-30) is treated with an epoxy compound having 40-4,000 molecular weight (e.g. propylene oxide) in the molar ratio of the phosphoric ester and the epoxy compound of (1:1) to (1:20), heat-treated at about 80-200° C, then washed with water and remaining water is removed to give the objective purified phosphoric ester having a low acid value and excellent physical properties such as heat resistance, storage stability and hydrolytic resistance, useful as a plasticizer or a flame-retardant.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-67685

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 9/09		Z 9155-4H		
C 0 8 G 79/04	NUP			
C 0 8 K 5/521	KCB			
9/04	KCP			
// C 0 9 K 21/12				

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-153315

(22) 出願日 平成7年(1995)6月20日

(31) 優先権主張番号 特願平6-142023

(32) 優先日 平6(1994)6月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000149561

大八化学工業株式会社

大阪府東大阪市長堂3丁目6番1号

(72) 発明者 川田 茂

大阪府東大阪市長堂1丁目29番25号

(72) 発明者 野口 和夫

愛知県半田市花園町6-16-3

(72) 発明者 阿児 健治

奈良県北葛城郡王子町葛下2丁目1-1

(72) 発明者 中村 伸

愛知県半田市花園町6-16-3

(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

(54) 【発明の名称】 磷酸エステル類の精製方法

(57) 【要約】

【目的】 アルカリ金属類による中和や不純物を除去するための蒸留を行わずに、酸価が低く、かつ耐熱性、耐加水分解性、貯蔵安定性に優れた磷酸エステル類を製造するための磷酸エステル類の精製方法を提供する。

【構成】 粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理した後、水分の存在下で熱処理し、次いで水洗した後、残留する水を除去することによって精製された磷酸エステル類を得ることを特徴とする磷酸エステル類の精製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理した後、水分の存在下で熱処理し、次いで水洗した後、残留する水を除去することによって精製された磷酸エステル類を得ることを特徴とする磷酸エステル類の精製方法。

【請求項2】 エポキシ化合物で処理された粗製の磷酸エステル類を、熱処理する前に水洗する請求項1記載の方法。

【請求項3】 エポキシ化合物が、分子量40～1000を有するものである請求項1記載の方法。

【請求項4】 エポキシ化合物が、脂肪族、芳香族、脂環式又は複素環式化合物である請求項1記載の方法。

【請求項5】 脂肪族エポキシ化合物が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、3, 4-エポキシブタノール、ポリエチレングリコール200ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール400ジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル又はジプロモネオベンチルグリコールジグリシジルエーテルである請求項4に記載の方法。

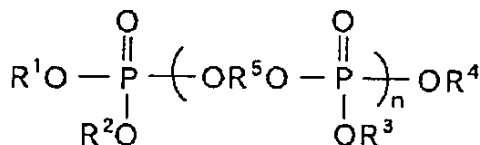
【請求項6】 エポキシ化合物が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドである請求項1記載の方法。

【請求項7】 粗製の磷酸エステル類とエポキシ化合物とのモル比が、1:1～1:20である請求項1記載の方法。

【請求項8】 熱処理が、約80℃～200℃の温度で行われる請求項1記載の方法。

【請求項9】 磷酸エステル類が、式

【化1】



〔式中、R¹、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、nが0のとき脂肪族炭化水素基、好ましくは炭素数8～18のアルキル基、又はnが0～30のとき芳香族炭化水素基、好ましくは炭素数6～15のアリール基を示し、R⁵は任意に2個の水酸基を有する二価の有機基、好ましくは任意に2個の水酸基を有するアリーレン基を示し、n

は0～30の整数を示す〕で表されるものである請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磷酸エステル類の精製方法に関する。より詳細には、酸価が低く、耐熱性、貯蔵安定性、耐加水分解性等の物性に優れた磷酸エステル類を得るための精製方法に関する。この磷酸エステル類は、合成樹脂の可塑剤または難燃剤として有用である。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】磷酸エステル類を合成する方法としては、オキシ塩化磷とアルコール類又はフェノール類とを脱塩酸反応させることによって合成する方法等が知られている。しかし、これらの合成方法では完全なエステル化が行えないために、通常、合成される磷酸エステルは、原料である磷酸又は塩化物に起因するいくつかの酸価を示す。

【0003】従って、一般的に、低酸価の磷酸エステル類を得るために、塩基性物質による中和、例えば水酸化ナトリウムのようなアルカリ金属水酸化物を用いる湿式の中和もしくは炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムのようなアルカリ金属化合物を用いる乾式の中和をした後、水洗や蒸留を行うことによって磷酸エステル類の精製が行われている。

【0004】しかしながら、粘度の高い磷酸エステル類の精製を行う場合には、アルカリ金属水酸化物を用いる湿式中和では、水層と油層の分離が困難であるために、工程時間が長くなるほか、分離後の油層に微量（例えば数ppmから数百ppm）のアルカリ金属類が残存してしまうという問題がある。磷酸エステル類の精製工程においてアルカリ金属類が残存すると、このアルカリ金属類が磷酸エステル類の耐熱性及び耐加水分解性に悪影響を及ぼすために、好ましくない。

【0005】そこで、アルカリ金属類の残存量を減少させるために、磷酸エステル類を有機溶剤で希釈して粘度を低下させたり、塩析を行うことによって水層と油層の分離を良くすること等が行われているが、それでも製品層中に微量のアルカリ金属類が残存するのを防止することはできない。そのために、通常は多数回水洗を行うことによりアルカリ金属類の除去が行なわれている。この問題は、乾式中和でも同様である。

【0006】また、一部の磷酸エステル類では、湿式中和を行うと全体が乳化し、それによって水層と製品層の分離不良が起こるために、アルカリ金属類による湿式中和が行えない場合もある。磷酸エステル類は、蒸留によって精製することも行われている。しかしながら、蒸留によって精製する場合には、低分子量の磷酸エステル類については前記のようなアルカリ金属類の残存問題は解決されるが、磷酸エステル類の物性（例えば、耐熱性、貯蔵安定性、耐加水分解性等）を低下させるアルカリ金

腐類以外の不純物を除去するためには、分留効果の大きい精留装置等の蒸留装置が必要となるばかりでなく、磷酸エステル類の分子量が大きくなるに従い蒸留精製が困難になるという問題がある。更に、蒸留精製では歩留りが悪くなるために、得られる磷酸エステル類のコストが高くなるという問題もある。

【0007】磷酸エステル類の耐熱性や耐加水分解性を低下させる原因となる不純物としては、前記中和による精製工程で残存するアルカリ金属類の他、エステル化が完全に行われていない化合物、磷酸又はアルコールと反応触媒とが結合した化合物や、その他の微量の不純物等が挙げられるが、これらは前記したような中和や蒸留等の精製操作では完全に除去することができず、そのために、中和や蒸留等の精製操作では、酸価の低い磷酸エステル類を得ることはできるが、耐熱性、耐加水分解性、貯蔵安定性等に優れた磷酸エステル類を得ることはできない。

【0008】一方、特公平第1-52379号公報には、マレイン酸とアルコールとの反応で得られるマレイン酸ジエステルを含有する反応液中の酸成分を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性物質で中和した後、高められた温度で熱処理し、次いで、その熱処理によって発生する酸分を塩基性物質で再中和した後、蒸留することによって、マレイン酸ジアルキルエステルを精製する方法が開示されている。

【0009】この方法の特徴として、該公報には、熱処理により不純物を酸成分に分解した後、再度中和することによって、蒸留での精製が可能となることが記載されている。しかしながら、この方法に準じて磷酸エステル類を精製する場合には、前述したように、この方法には中和工程が含まれているために、蒸留前のエステル中に塩基性物質が残存し、乳化し易いエステル類には適用できず、かつ最終的に蒸留によらなければ不純物の除去ができない等の問題点が残されている。

【0010】本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、発明の目的は、アルカリ金属類による中和や不純物を除去するための蒸留を行わずに、酸価が低く、かつ耐熱性、耐加水分解性、貯蔵安定性に優れた磷酸エステル類を製造するための磷酸エステル類の精製方法を提供することにある。

【0011】

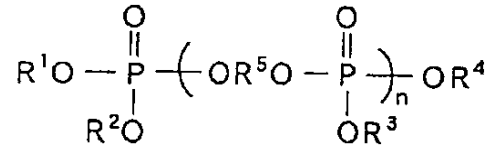
【課題を解決するための手段】即ち、本発明によれば、粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理した後、水分の存在下で熱処理し、次いで水洗した後、残留する水を除去することによって精製された磷酸エステル類を得ることを特徴とする磷酸エステル類の精製方法が提供される。

【0012】本発明の方法で処理される磷酸エステル類は、通常、樹脂の可塑性及び／又は難燃剤として当該分野で公知のものであるが、その合成法に由来する不純物

を含む限り、それらに特に限定されない。典型的に、磷酸エステル類は以下の一般式で表わすことができる。

【0013】

【化2】



【0014】〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、 n が0のとき脂肪族炭化水素基、好ましくは炭素数8~18のアルキル基、又は n が0~30のとき芳香族炭化水素基、好ましくは炭素数6~15のアリール基を示し、 R^5 は任意に2個の水酸基を有する二価の有機基、好ましくは任意に2個の水酸基を有するアリーレン基を示し、 n は0~30の整数を示す〕

前記アルキル基の例としては、2-エチルヘキシル、 n -オクチル、sec-オクチル、デシル、ドデシル、バルミチル、ステアリル等が挙げられる。前記アリーレン基の

例としては、フェニル、クレジル、キシリル、2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、ブチルフェニル、ノニルフェニル等が挙げられる。前記任意に2個の水酸基を有するアリーレン基の例としては、フェニレン、 P 、 P' -(イソプロピリデン)ジフェニレン等が挙げられる。本発明における磷酸エステル類には、該磷酸エステル類のモノマー、ダイマー及びトリマー等が包含される。本発明の方法で精製される磷酸エステル類は、これらの単独化合物であってもよく、混合物であってもよい。本発明における粗製の磷酸エステル類には、該磷酸エステル類の合成方法に由来する不純物、例えば反応触媒として用いたアルカリ金属化合物、エステル化が完全に行われていない化合物、磷酸の一つの結合手に金属（反応触媒中の金属）が付加した化合物、反応触媒金属を介して磷酸ジエステルが結合して形成されたダイマー、及び原料化合物である磷酸又はアルコールと反応触媒とが結合した化合物等が含まれている。本発明の精製方法は、これらの不純物を効果的に除去した、磷酸エステル類（モノマー、ダイマー、トリマー等）を得るのに有効な精製方法である。以下、単に不純物と称す場合には、これらの不純物が包含されるものと理解されるべきである。

【0015】本発明の精製方法に用いられる磷酸エステル類は、当該分野で公知の方法によって得ることができる。一般的には、磷酸エステル類は、オキシ塩化磷を、無触媒あるいはルイス酸触媒（例えば塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、四塩化チタン等）のような触媒の存在下で、適当なアルコール類又はフェノール類と反応させることによって得ることができる。具体的には、磷酸トリエステル類は、オキシ塩化磷をルイス酸触媒の存在下でフェノール類と反応させることによって製造す

ることができる(例えば、G. Jacobsen, Ber. 8 1519 (1875); 及び M. Rapp, Ann. 224 156 (1884) 参照)。芳香族ビスホスフェートは、オキシ塩化磷を、ルイス酸触媒の存在下で芳香族モノヒドロキシ化合物(一価のフェノール)と反応させ、得られたジアリールホスホロハリデートを、同様の触媒の存在下で芳香族ジヒドロキシ化合物(二価のフェノール)と反応させることによって得ることができる(例えば、特開平5-1079号公報参照)。また、芳香族ジホスフェートは、オキシ塩化磷をジヒドロキシ化合物と反応させ、次いで未反応のオキシ塩化磷を除去した後、生成物を芳香族モノヒドロキシ化合物と反応させることによって得ることができる(特開昭63-227632号公報参照)。さらに、芳香族ジホスフェートは、オキシ塩化磷を、モノヒドロキシ化合物とジヒドロキシ化合物との混合物と反応させることによって得ることができる。

【0016】磷酸エステル類の製造方法において用いられるアルコール類の好ましい例としては、例えば、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、n-デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の脂環式アルコール類、ベンジルアルコール等の芳香族アルコール類等が挙げられる。

【0017】磷酸エステル類の製造方法において用いられるフェノール類の好ましい例としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビフェノール、ナフトール等が挙げられる。磷酸エステル類の製造方法において、反応触媒の使用量、磷酸とアルコール類又はフェノール類との反応割合、オキシ塩化磷とアルコール類又はフェノール類との反応割合、反応温度、反応時間等の反応条件は、公知の範囲内で適宜設定される。

【0018】通常、このようにして製造される磷酸エステル類は、上記のような不純物を多く含有し、本発明の精製方法は、このように不純物を多く含有する粗製の磷酸エステル類から不純物を効果的に除去した、磷酸エステル類を得るための精製方法である。以下、本発明の精製方法を詳細に説明する。

【0019】本発明の精製方法に適用される粗製の磷酸エステル類には、固体のものと液体のものが存在する。本発明の精製方法は、その何れにも適用することができるが、液体のものに適用するのが好ましい。粗製の磷酸エステル類が固体の場合には、それを溶媒に溶解させて使用するのが好ましい。粗製の磷酸エステル類を溶解させるのに用いる溶媒としては、該粗製の磷酸エステル類を溶解させることができ、かつ後述のように推測されるエポキシ化合物の作用を阻害しない溶媒であれば何れで

も用いることができる。具体的には、該溶媒の例として、例えば、トルエン、キシレン、ジクロロベンゼン等の芳香族系の溶媒、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系の溶媒、シクロヘキサン等の脂環式の溶媒等が挙げられる。これらのなかで、芳香族系の溶媒を用いるのが、粗製の磷酸エステル類に対する溶解性が良好であるので好ましい。また、本発明においては、粗製の磷酸エステル類を溶解させる溶媒として、水酸基を有するアルコール系の化合物やアミノ基を有する化合物を使用することはできない。その理由は、熱処理する際に、これらの化合物は、精製を目的とする磷酸エステル類とエステル交換反応を起こしてその純度を低下させたり、不純物と反応して塩を形成するので好ましくなく、また、これらの化合物は、エポキシ化合物と反応するおそれがあるので好ましくないからである。

【0020】本発明の精製方法においては、まず、粗製の磷酸エステル類のエポキシ化合物での処理が行われる。本発明の精製方法におけるエポキシ化合物での処理は、粗製の磷酸エステル類中に含有する不純物中の酸成分をエポキシ基でマスキングするために行われる。本発明において用いられるエポキシ化合物とは、分子骨格中に1個以上のエポキシ基を有する脂肪族、芳香族、脂環式、複素環式化合物である。

【0021】具体的には、脂肪族エポキシ化合物の好ましい例としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、3, 4-エポキシブタノール、ポリエチレングリコール200ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール400ジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタシポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0022】脂環式エポキシ化合物の好ましい例としては、例えば1-メチル-1, 4-エポキシシクロヘプタン、2, 3-エポキシシクロペンタノン、3, 4-エポキシシクロオクテン、2, 3-エポキシノルボルナン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-1, 3-ジオキサラン、4, 5-エポキシ-1-p-メンセン、1, 2-エポキシ-4-p-メンセン、1-(グリシジルオキシメチル)-3, 4-エポキシシクロヘキサン、2, 3-エポキシ-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサノン、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル等が挙げられる。

【0023】芳香族、複素環及びその他のエポキシ化合物の好ましい例としては、例えばフェニルグリシジルエーテル、p-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、o-フタル酸ジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、グリシジルフタルイミド、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル及びこれらの付加反応物等が挙げられる。

【0024】本発明においては、上記エポキシ化合物の何れでも使用することができるが、作業性及び経済性の面から、常温で気体又は液体状のエポキシ化合物を使用するのが好ましく、常温で気体又は液体状のエポキシ化合物の例としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられる。また、本発明において用いられるエポキシ化合物の分子量は、大きすぎると反応時間が長くなるために好ましくないもので、エポキシ化合物の分子量としては、約40~1000のものが好ましく、約40~500のものがより好ましい。分子量の大きいエポキシ化合物を使用する場合には、反応温度を上げることによって、反応時間を短くすることができる。

【0025】粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理する方法は、特に限定されず、使用するエポキシ化合物の物性や反応性等に応じて適宜決定される。例えば、粗製の磷酸エステル類を気体状のエチレンオキシドで処理する場合には、磷酸エステル類に挿入管を通して気体状のエチレンオキシドを吹き込みながら処理することができる。また、粗製の磷酸エステル類を液体状のプロピレンオキシドで処理する場合には、磷酸エステル類にプロピレンオキシドを滴下させながら処理したり、磷酸エステル類にプロピレンオキシドを添加した後、加熱することによって処理することができる。

【0026】粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理する際の処理温度は、使用するエポキシ化合物の種類に応じて適宜決定される。例えば、エチレンオキシドやプロピレンオキシドを使用する場合には、それらのエポキシ化合物の反応性と飛散によるロスとを考慮して、約50℃~200℃が好ましく、約80℃~160℃がより好ましい。その理由は、反応温度が50℃より低いと、エポキシ化合物の反応性が十分ではないために反応時間が長くなる上、反応が十分に行われないうちに、磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理した後の操作で、不純物を完全に除去することができず、一方処理温度が200℃より高いと、プロピレンオキシドが高い揮発性を有しているために、反応前にプロピレンオキシドが揮発して系外に流出してしまい、エポキシ化合物の使用量を不当に増加させる必要が生じる他、前記と同様に、エポキシ化合物

の流出によって反応が十分に行われないうちに、粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理した後の操作で不純物を完全に除去することができず、更には揮発したプロピレンオキシドによる大気汚染を引き起こすことになるからである。

【0027】粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理する時間は、使用するエポキシ化合物の種類、その分子量及び反応温度に応じて適宜決定される。一般的には、処理時間は、約30分~1時間が好ましく、例えば、分子量約58のプロピレンオキシドを使用する場合には約30分、分子量約340のビスフェノールAジグリシジルエーテルを使用する場合には約1時間である。

【0028】粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理する際に、磷酸エステル類に添加するエポキシ化合物の量は、理論的には、磷酸エステル類の酸価対応量で十分であるが、エポキシ化合物の反応性と、低沸点のエポキシ化合物を用いる場合にはその揮発による損失とを考慮して、磷酸エステル類の酸価対応量よりやや過剰にエポキシ化合物を加えるのが好ましい。一般的に、磷酸エステル類と添加するエポキシ化合物との割合は、粗製の磷酸エステル類の酸価を基準にして、約1:1~約1:20(モル比)が好ましい。

【0029】本発明の精製方法においては、粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理することによって、どのような反応が起きているのかは確認されていないが、以下のような反応が起きていると推定される。即ち、粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理することによって、粗製の磷酸エステル類中に含有する不純物中の酸成分がエポキシ基によってマスキングされ、表面上は中和処理と同様に、磷酸エステル類の酸価が低下すると考えられる。特に、この処理を行うことによって、不純物のなかでも金属が付加した化合物においては、金属がエポキシ基で置換され、それによって次の熱処理工程で、この部分が加水分解されて水溶性の化合物に変化すると考えられる。また、エステル化が完全に行われていない化合物においては、その酸成分にエポキシ基が結合し、次の熱処理工程で、エポキシ基が付加した部分が加水分解される場合もあるが、その立体構造上、エポキシ基が付加した部分ではない熱的に不安定な箇所が加水分解をうけると考えられ、それによって、エステル化が完全に行われていない化合物は、分子量が小さく、より水溶性の高い化合物に変化すると考えられる。

【0030】上記のように粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理した後、水分の存在下で熱処理が行われるが、熱処理前に、粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理した処理液を水洗するのが好ましい。その理由は、該処理液を水洗することにより、この時点で、水溶性の不純物(例えば、粗製の磷酸エステル類中に残存しているエステル化反応触媒(金属類)、未反応のエポキシ化合物等)を除去することができるからである。

【0031】水洗を行う場合には、水洗回数は1回で十分である。また、水洗に用いられる水の量は、反応混合物の総重量に対し、約10~100重量%が適切である。具体的な水洗操作としては、例えば、粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理した処理液に水を添加して攪拌混合後、静置して水層と油層とを分離させ、分液ロート等で上層の水層を分離除去する操作が行われる。

【0032】このように、熱処理前に粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理した処理液を水洗した場合には、油層中には溶媒の有無にかかわらず、数%の水分が残存する。従って、この水分によって熱処理での不純物の加水分解除去が可能となるので、次の熱処理において改めて水を添加する必要はない。なお、この水洗操作を行わなくても、本発明の精製方法によれば、十分に磷酸エステル類を精製することができることはいうまでもない。

【0033】粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理した後、好ましくは水洗し、次いで水分の存在下での熱処理が行われる。本発明における熱処理とは、熱的に不安定な不純物を加水分解させるために行うもので、精製を目的とする磷酸エステル類がこの熱処理によって加水分解をうけないよう十分に制御された条件下で行われる。

【0034】即ち、熱処理には、熱的に不安定な不純物を加水分解させて水溶性の化合物に変化させるために、水分の存在が必須である。熱処理によって水溶性の化合物に変化した不純物は、次の水洗工程で除去することができる。従って、粗製の磷酸エステル類をエポキシ化合物で処理した後、水洗を行わない場合には、該処理液中に水を添加する必要がある。熱処理する際に添加する水の量は、特に限定されない。

【0035】熱処理温度としては、精製される磷酸エステル類が加水分解されない温度であるのが必須であり、精製を目的とする磷酸エステル類の種類に応じて適宜決定される。一般的には、約100℃~200℃が適切であり、約100℃~160℃が好ましい。その理由は、熱処理温度が100℃より低いと、不純物の加水分解に時間がかかるので経済的に好ましくなく、一方熱処理温度が200℃より高いと、精製を目的とする磷酸エステル類が加水分解されるおそれがあり、かつ反応系内の水分がすぐに蒸発してしまうために不純物の加水分解が十分に行われず、それによって物性に悪影響を与える不純物が十分に除去されないからである。上記範囲内の温度であれば、反応系内に導入した水分により効率的に不純物を加水分解させることができ、かつ磷酸エステル類は加水分解をうけない。

【0036】熱処理に要する時間は、約30分~2時間が適切であり、熱処理温度に応じて適宜決定される。高い温度で熱処理を行う場合には、短時間で熱処理を終了させることができる。熱処理方法としては、当該分野で一

般的に用いられている方法を適用することができるが、水蒸気蒸留により熱処理を行うのが好ましい。その場合には、反応系内に加熱水蒸気を送り込むことによって水分の補給と熱処理が行えるばかりでなく、低沸点の化合物を同時に除去することができるという利点がある。

【0037】本発明においては、この熱処理によって、不純物における熱的に不安定な箇所から加水分解が行われ、該不純物が水溶性の物質に変化する。熱処理後、水洗を行うことにより、加水分解して水溶性化合物に変化した不純物の除去が行われる。具体的な水洗操作は、上記と同様である。水洗回数は、1回で十分であり、水洗に用いられる水の量は、反応混合物の総重量に対し、約10~100重量%が適切である。この水洗工程によって、最終的に耐熱性、耐加水分解性、貯蔵安定性等に影響を及ぼす水溶性の不純物が全て除去される。

【0038】水洗後、残留する水を除去することにより、精製された磷酸エステル類を得ることができる。水を除去する方法としては、当該分野で一般的に用いられている方法を適用することができるが、減圧下で蒸留するのが好ましい。この際の温度としては、約100~150℃が好ましい。粗製の磷酸エステル類が固体の場合には、それを溶解させるために用いられる溶媒は、上記減圧下で蒸留することにより同時に除去される場合もあるが、該溶媒を除去するために、脱水乾燥した後、水蒸気蒸留を行うのが好ましい。

【0039】また、水を除去した後、さらに水蒸気蒸留を行えば、低沸点でかつ水に溶解し難い不純物（例えば、粗製の磷酸エステル類を合成する際の原料化合物であるフェノール等）を除去することもできるので、水を除去した後、水蒸気蒸留を行うのが好ましい。上記のようにして精製された磷酸エステル類は、不純物をほとんど含有せず、酸価が低く、かつ耐熱性、貯蔵安定性、耐加水分解性等の物性に優れている。

【0040】従って、本発明の方法によって精製された磷酸エステル類は、樹脂の可塑剤や難燃剤として使用したとき、酸価が低いために、該樹脂の成形時に金属の金型を腐食させるという問題を生じることがなく、耐熱性に優れているために、成形時の温度で組成変化を生じることがない等の利点を有しており、樹脂の可塑剤や難燃剤等に好適に使用することができる。

【0041】

【実施例】以下、実施例を示して、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されないことはいうまでもない。以下の実施例において、耐熱テストは、試料を試験管に取り、封をせずに250℃に設定した電気オーブンにて3時間加熱した後、酸価及び組成変化を観察することによって行われた。但し、引火点の低い化合物E及びFについては、200℃に設定した電気オーブンにて1時間加熱した後、同様に酸価及び組成変化を観察した。

【0042】合成例1〔化合物A（粗製の磷酸エステル化合物）の合成〕

オキシ塩化磷（307g）とクレゾール（432g）を塩化アルミニウムを触媒として常圧下で反応させた後、さらにビスフェノールA（228g）を加えて理論量の塩酸が発生するまで減圧下で反応を続けた。反応混合物を塩酸水溶液で洗浄して触媒を除去した後、減圧下で蒸留することによって水分を除去し、化合物A（740g）を得た。これは、2,2-ビス〔4-〔ビス（メチルフェノキシ）ホスホリル〕オキシフェニル〕プロパンを主成分とする組成物で、酸価が1.5で、無色透明の粘稠な液体であった。

【0043】合成例2〔化合物B（粗製の磷酸エステル化合物）の合成〕

オキシ塩化磷（307g）とフェノール（376g）を塩化マグネシウムを触媒として常圧下で反応させた後、さらにビスフェノールA（228g）を加えて理論量の塩酸が発生するまで減圧下で反応を続けた。反応混合物をシュウ酸水溶液で洗浄して触媒を除去した後、減圧下で蒸留することによって水分を除去し、化合物B（690g）を得た。これは、2,2-ビス〔4-〔ビス（フェノキシ）ホスホリル〕オキシフェニル〕プロパンを主成分とする組成物で、酸価が1.3で、無色透明の粘稠な液体であった。

【0044】合成例3〔化合物C（粗製の磷酸エステル化合物）の合成〕

オキシ塩化磷（307g）とフェノール（376g）を塩化アルミニウムを触媒として常圧下で反応させた後、さらにレゾルシン（110g）を加えて理論量の塩酸が発生するまで減圧下で反応を続けた。反応混合物をシュウ酸水溶液で洗浄して触媒を除去した後、減圧下で蒸留することによって水分を除去し、化合物C（570g）を得た。これは、30 m-フェニレンビス（ジフェニルホスフェート）を主成分とする組成物で、酸価が0.6で、無色透明の粘稠な液体であった。

【0045】合成例4〔化合物D（粗製の磷酸エステル化合物）の合成〕

オキシ塩化磷（307g）とフェノール（376g）を塩化マグネシウムを触媒として常圧下で反応させた後、さらにレゾルシン（220g）を加えて理論量の塩酸が発生するまで減圧下で反応を続けた。反応混合物を塩酸水溶液で洗浄して触媒を除去した後、減圧下で蒸留することによって水分を除去し、化合物D（680g）を得た。これは、m-ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェートを主成分とする組成物で、酸価が0.8で、淡黄色透明の粘稠な液体であった。

【0046】合成例5〔化合物E（粗製の磷酸エステル化合物）の合成〕

オキシ塩化磷（307g）と2-エチルヘキサノール（780g）を塩化マグネシウムを触媒として常圧下で反応させた。反応混合物を塩酸水溶液で洗浄して触媒を除去した後、減圧下で蒸留することによって水分を除去し、化合

物E（863g）得た。これは、トリ-2-エチルヘキシルホスフェートを主成分とする組成物で、酸価が0.8、沸点が220~250℃/5mmHg、引火点が204℃の液体であった。

【0047】合成例6〔化合物F（粗製の磷酸エステル化合物）の合成〕

オキシ塩化磷（307g）とフェノール（564g）を塩化マグネシウムを触媒として常圧下で反応させた後、塩酸がなくなるまで減圧下に140℃まで加熱して反応を続けた。反応混合物を塩酸水溶液で洗浄して触媒を除去した後、減圧下で蒸留することによって水分を除去し、化合物Fを650g得た。これは、トリフェニルホスフェートを主成分とする組成物で、酸価が1.1、沸点が260℃/20mmHg、引火点が225℃の白色の固体であった。

【0048】実施例1

化合物A（740g）にプロピレンオキシド（7.1g）を添加し、80℃で2時間反応させた。これを水（400g）で洗浄した後、140℃で30分間加熱処理を行った。その後、水（400g）で洗浄し、減圧下で蒸留することによって水分を除去し、精製品Aを得た。このものは、酸価が0.08で、無色透明の粘稠な液体であった。

【0049】この化合物Aの精製工程における反応条件を、表1に示す。得られた精製品の物性を測定した。この精製品Aを4時間水蒸気蒸留を行った後の酸価は0.09であり、250℃、3時間の耐熱テスト後の酸価は0.69であった。また、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）での分子量分布を測定した結果、耐熱テスト前後での組成変化は見られなかった。これらの物性の結果を表2に示す。

【0050】実施例2

実施例1でプロピレンオキシドの反応温度を100℃に変えた以外は、実施例1と同様に操作した。この化合物Aの精製工程における反応条件を表1に示す。得られた精製品Aの物性を測定し、結果を表2に示す。

【0051】実施例3

実施例1でプロピレンオキシドの反応温度を120℃に変えた以外は、実施例1と同様に操作した。この化合物Aの精製工程における反応条件を表1に示す。得られた精製品Aの物性を測定し、結果を表2に示す。

実施例4

実施例1でプロピレンオキシドの反応温度を160℃に変えた以外は、実施例1と同様に操作した。この化合物Aの精製工程における反応条件を表1に示す。得られた精製品Aの物性を測定し、結果を表2に示す。

【0052】実施例5~7

実施例1で加熱処理温度をそれぞれ100℃（実施例5）、120℃（実施例6）及び160℃（実施例7）に変えた以外は、実施例1と同様に操作した。これらの化合物Aの精製工程における反応条件を表1に示す。得られた精製品Aの物性を測定し、結果を表2に示す。

【0053】実施例8

実施例1のプロピレンオキシドをエチレンオキシドに変えた以外は、実施例1と同様に操作した。得られた精製品Aは、酸価が0.08で、無色透明の粘稠な液体であった。この精製品Aを4時間水蒸気蒸留を行った後の酸価は0.09であり、250℃、3時間の耐熱テスト後の酸価は0.71であった。また、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）での分子量分布を測定した結果、耐熱テスト前後での組成変化は見られなかった。この化合物Aの精製工程における反応条件を表1に、得られた精製品Aの物性を表2に示す。

【0054】実施例9

実施例1のプロピレンオキシドをポリエチレングリコール400ジグリシジルエーテルに変えた以外は、実施例1と同様に操作した。得られた精製品Aは、酸価が0.08で、無色透明の粘稠な液体であった。この精製品Aを4時間水蒸気蒸留を行った後の酸価は0.11であり、250℃、3時間の耐熱テスト後の酸価は0.73であった。また、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）での分子量分布を測定した結果、耐熱テスト前後での組成変化は見られなかった。この化合物Aの精製工程における反応条件を表1に、得られた精製品Aの物性を表2に示す。

【0055】実施例10

化合物B（690g）にプロピレンオキシド（6.9g）を添加し、120℃で1時間反応させた。これを水（400g）で洗浄した後、140℃で30分間加熱処理を行った。その後水（400g）で洗浄し、減圧下で蒸留することによって水分を除去し、精製品Bを得た。このものは、酸価が0.08で、無色透明の粘稠な液体であった。

【0056】この化合物Bの精製工程における反応条件を表1に示す。得られた精製品の物性を測定したところ、この精製品Bを4時間水蒸気蒸留を行った後の酸価は0.10であり、250℃、3時間の耐熱テスト後の酸価は0.69であった。また、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）での分子量分布を測定した結果、耐熱テスト前後での組成変化は見られなかった。これらの物性の結果を表2に示す。

【0057】実施例11

化合物C（570g）にプロピレンオキシド（5.7g）を添加し、120℃で1時間反応させた。これを水（340g）で洗浄した後、140℃で30分間加熱処理を行った。その後水（340g）で洗浄し、減圧下で蒸留することによって水分を除去し、精製品Cを得た。このものは、酸価が0.03で、無色透明の粘稠な液体であった。

【0058】この化合物Cの精製工程における反応条件を表1に示す。得られた精製品の物性を測定したところ、この精製品Cを4時間水蒸気蒸留を行った後の酸価は0.06であり、250℃、3時間の耐熱テスト後の酸価は0.38であった。また、ゲルパーメーションクロマトグラ

フィー（GPC）での分子量分布を測定した結果、耐熱テスト前後での組成変化は見られなかった。これらの物性の結果を表2に示す。

【0059】実施例12

化合物D（680g）にプロピレンオキシド（6.8g）を添加し、120℃で1時間反応させた。これを水（430g）で洗浄した後、140℃で30分間加熱処理を行った。その後水（430g）で洗浄し、減圧下で蒸留することによって水分を除去し、精製品Dを得た。このものは、酸価が0.06で、淡黄色透明の粘稠な液体であった。

【0060】この化合物Dの精製工程における反応条件を表1に示す。得られた精製品の物性を測定したところ、この精製品Dを4時間水蒸気蒸留を行った後の酸価は0.07であり、250℃、3時間の耐熱テスト後の酸価は0.48であった。また、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）での分子量分布を測定した結果、耐熱テスト前後での組成変化は見られなかった。これらの物性の結果を表2に示す。

【0061】実施例13

化合物E（863g）にエチレンオキシド（4.3g）を添加し、110℃で0.5時間反応させた。これを水（480g）で洗浄した後、120℃で30分間加熱処理を行った。その後水（480g）で洗浄し、減圧下で蒸留することによって水分を除去し、精製品Eを得た。このものは、酸価が0.01で、無色透明の液体であった。

【0062】この化合物Eの精製工程における反応条件を表1に示す。得られた精製品の物性を測定したところ、この精製品Eを4時間水蒸気蒸留を行った後の酸価は0.05であり、250℃、3時間の耐熱テスト後の酸価は0.38であった。また、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）での分子量分布を測定した結果、耐熱テスト前後での組成変化は見られなかった。これらの物性の結果を表2に示す。

【0063】実施例14

化合物F（650g）にトルエン（150g）を加えて溶解させ、これにエチレンオキシド（6.5g）を添加し、110℃で0.5時間反応させた。これを水（400g）で洗浄した後、140℃で30分間加熱処理を行った。その後水（400g）で洗浄し、減圧下で蒸留することによって水分及びトルエンを除去し、精製品Fを得た。このものは、酸価が0.01で、白色の固体であった。

【0064】この化合物Fの精製工程における反応条件を表1に示す。得られた精製品の物性を測定したところ、この精製品Fを200℃、1時間の耐熱テストした後の酸価は0.18であった。また、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）での分子量分布を測定した結果、耐熱テスト前後での組成変化は見られなかった。これらの物性の結果を表2に示す。

【0065】比較例1

実施例1の反応温度を50℃に変えた以外は、実施例1と

同様の操作を行った。精製工程における反応条件を表1に、得られた精製品の物性の結果を表2に示す。

比較例2

実施例3の加熱処理を除いた以外は、実施例3と同様の操作を行った。得られた精製品の酸価は0.08であったが、それを水蒸気蒸留に付すことによって、酸価は0.75まで上昇した。また、室温で10日間保存した後の酸価は0.6まで上昇しており、貯蔵安定性が悪いことが判った。精製工程における反応条件を表1に、得られた精製品の物性の結果を表2に示す。

【0066】比較例3

実施例3の加熱処理温度を80℃にした以外は、実施例3と同様の操作を行った。得られた精製品の酸価は0.07であったが、それを水蒸気蒸留に付すことによって、酸価は0.67まで上昇した。また、室温で10日間保存した後の酸価は0.5まで上昇しており、貯蔵安定性が悪いことが判った。精製工程における反応条件を表1に、得られた精製品の物性の結果を表2に示す。

【0067】比較例4

化合物A (740g) に炭酸ナトリウム (4g)、水 (400g) を加えて80℃で1時間中和を行った。水を分離した後、同量の水でさらに4回水洗を繰り返すことによって、化合物Aを精製した。得られた精製品は、酸価が0.32で、ナトリウム含有量が52ppmであった。250℃、3時間の耐熱テストを行い、ゲルパーメーションクロマトグラフィーでの分子量分布を測定した。その結果、耐熱テスト前後での組成変化が見られた。精製工程における反応条件を表1に、得られた精製品の物性の結果を表2に示す。

【0068】比較例5

比較例4の炭酸ナトリウムに代えて水酸化ナトリウムを使用し、比較例4と同様の操作を行った。しかしなが

ら、水酸化ナトリウムを使用すると、中和時に乳化が起こり、水層の分離ができなかった。

比較例6

比較例4の炭酸ナトリウムに代えて水酸化リチウムを使用し、比較例4と同様の操作を行った。比較例5のような乳化は起こらなかったが、得られた精製品は、酸価が0.09、精製品中のリチウム含有量が21ppmであった。250℃、3時間の耐熱テストを行い、ゲルパーメーションクロマトグラフィーでの分子量分布を測定した。その結果、耐熱テスト前後で組成変化が見られた。精製工程における反応条件を表1に、得られた精製品の物性の結果を表2に示す。

【0069】比較例7

加熱処理を行わない以外は、実施例10と同様の操作を行った。精製工程における反応条件を表1に、得られた精製品の物性の結果を表2に示す。

比較例8

実施例11において、プロピレンオキシドを反応させる温度を60℃とし、かつ加熱温度を60℃にした以外は、実施例11と同様の操作を行った。精製工程における反応条件を表1に、得られた精製品の物性の結果を表2に示す。

【0070】比較例9

実施例13において、エチレンオキシドを反応させる温度を50℃にした以外は、実施例13と同様の操作を行った。精製工程における反応条件を表1に、得られた精製品の物性の結果を表2に示す。

比較例10

加熱処理を行わない以外は、実施例14と同様の操作を行った。精製工程における反応条件を表1に、得られた精製品の物性の結果を表2に示す。

【0071】

【表1】

No.	粗 製 品		処 理		
	種 類	酸価 (AV)	エポキシ または中和剤	反応温度 (°C)	加熱温度 (°C)
実施例1	A	1.5	プロピレノキシド	80	140
実施例2	A	1.5	プロピレノキシド	100	140
実施例3	A	1.5	プロピレノキシド	120	140
実施例4	A	1.5	プロピレノキシド	160	140
実施例5	A	1.5	プロピレノキシド	120	100
実施例6	A	1.5	プロピレノキシド	120	120
実施例7	A	1.5	プロピレノキシド	120	160
実施例8	A	1.5	エチレノキシド	80	140
実施例9	A	1.5	エポキシC(※)	120	140
実施例10	B	1.3	プロピレノキシド	120	140
実施例11	C	0.6	プロピレノキシド	120	140
実施例12	D	0.8	プロピレノキシド	120	140
実施例13	E	0.9	エチレノキシド	110	120
実施例14	F	1.1	エチレノキシド	110	140
比較例1	A	1.5	プロピレノキシド	50	140
比較例2	A	1.5	プロピレノキシド	120	なし
比較例3	A	1.5	プロピレノキシド	120	80
比較例4	A	1.5	炭酸ナトリウム	—	—
比較例5	A	1.5	水酸化ナトリウム	分離不能	—
比較例6	A	1.5	水酸化リチウム	—	—
比較例7	B	1.3	プロピレノキシド	120	なし
比較例8	C	0.6	プロピレノキシド	60	60
比較例9	E	0.9	エチレノキシド	50	120
比較例10	F	1.1	エチレノキシド	110	なし

(※) エチレング リコ-ル400ジ グ リシジ ルエーテル

【0072】

【表2】

No.	製 品 物 性			
	製品酸価 (AV)	水蒸気蒸留後 酸価(AV)	耐熱テスト後	
			酸価(AV)	G P C 組成
実施例1	0.08	0.09	0.69	変化無し
実施例2	0.06	0.08	0.65	変化無し
実施例3	0.07	0.08	0.68	変化無し
実施例4	0.06	0.09	0.66	変化無し
実施例5	0.06	0.09	0.69	変化無し
実施例6	0.07	0.08	0.67	変化無し
実施例7	0.05	0.07	0.72	変化無し
実施例8	0.08	0.09	0.71	変化無し
実施例9	0.08	0.11	0.73	変化無し
実施例10	0.08	0.10	0.69	変化無し
実施例11	0.03	0.06	0.38	変化無し
実施例12	0.06	0.07	0.48	変化無し
実施例13	0.01	0.05	0.38	変化無し
実施例14	0.01	—	0.18	変化無し
比較例1	0.12	0.81	1.2	変化あり
比較例2	0.08	0.75	1.4	変化あり
比較例3	0.07	0.67	1.3	変化あり
比較例4	0.32	0.41	0.68	変化あり
比較例5	—	—	—	—
比較例6	0.09	0.11	0.67	変化あり
比較例7	0.92	1.2	1.3	変化あり
比較例8	0.24	1.1	1.2	変化あり
比較例9	0.53	1.3	1.4	変化あり
比較例10	0.66	0.9	1.1	変化あり

【0073】表2の結果から、本発明の方法で精製された磷酸エステル類は、比較例の方法（従来の磷酸エステルの精製方法）で精製された磷酸エステル類に比べて、酸価が低く、耐熱テスト後も組成変化がみられないことから、耐熱性に優れていることが明らかである。また、本発明の方法で精製された磷酸エステル類は、比較例の方法で精製された磷酸エステル類に比べて、耐熱テスト後における酸価の上昇率が低いことから、貯蔵安定性に優れていることが明らかである。

【0074】従って、本発明の方法で精製された磷酸エステル類は、耐熱性及び貯蔵安定性が優れていることより、高く精製されていることが理解できる。

【0075】

【発明の効果】本発明の精製方法によれば、アルカリ金属類による中和や不純物を除去するための蒸留を行わず

に、簡単な操作で、粗製の磷酸エステル類から、磷酸エステルの耐熱性、耐加水分解性、貯蔵安定性等の物性に影響を与える不純物の除去を行うことができ、酸価が低く、かつ耐熱性、耐加水分解性、貯蔵安定性等の物性に優れた高純度の磷酸エステル類を得ることができる。

【0076】従って、本発明の精製方法は、中和や蒸留を行うことができない磷酸エステル類に対しても適用することができる。また、本発明の方法によって精製された磷酸エステル類は、樹脂の可塑剤や難燃剤として使用したとき、酸価が低いために、該樹脂の成形時に金属の金型を腐食させるという問題を生じることがなく、耐熱性に優れているために、成形時の温度で組成変化を生じることがない等の利点を有しており、樹脂の可塑剤や難燃剤等に好適に使用することができる。